

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

(•) BLACK BORDERS

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
10 octobre 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/078657 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K 7/13, C09B 44/16

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/01135

(22) Date de dépôt international : 2 avril 2002 (02.04.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01/04468 2 avril 2001 (02.04.2001) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : VIDAL, Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). LEDUC, Madeleine [FR/FR]; Résidence Les Chèvrefeuilles, Appartement 65, 29, rue des Boulets, F-75011 Paris (FR).

(74) Mandataire : FEVRIER, Murielle; L'Oréal/D.P.I., 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

A1

(54) Title: DYEING COMPOSITION FOR DYEING KERATINOUS FIBRES COMPRISING A CATIONIC AZO-DYE

WO 02/078657 A1

(54) Titre : COMPOSITION TINCTORIALE POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN COLORANT AZOIQUE CATIONIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a novel dyeing composition for dyeing keratinous fibres, in particular human hair, comprising a cationic azo dye of formula (I):  $W_1-N=N-W_2-NW_3W_4$ , and the dyeing method using said composition and the novel compounds of formula (I).

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une nouvelle composition tinctoriale pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, comprenant un colorant azoïque cationique de formule (I)  $W_1-N=N-W_2-NW_3W_4$ , ainsi que le procédé de teinture la mettant en oeuvre et les composés nouveaux de formule (I).

COMPOSITION TINCTORIALE POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT  
UN COLORANT AZOIQUE CATIONIQUE

L'invention a pour objet une nouvelle composition tinctoriale pour la teinture  
5 des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant un colorant  
azoique cationique particulier, ainsi que le procédé de teinture des fibres kératiniques  
mettant en œuvre une telle composition. L'invention a aussi pour objet des colorants  
cationiques azoïques nouveaux.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux  
10 humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant  
d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho ou  
paraphénylenediamines, des ortho ou paraaminophénols et des composés  
hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement  
colorés qui, associés à des produits oxydants, donnent naissance par un processus de  
15 condensation oxydative à des composés colorés.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces  
bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces  
derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les  
métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que  
20 des composés indoliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et  
des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

Ce procédé de coloration d'oxydation consiste à appliquer sur le fibres  
kératiniques, des bases d'oxydation ou un mélange de bases d'oxydation et de  
25 coupleurs avec un agent oxydant, par exemple de l'eau oxygénée, à laisser pauser,  
puis à rincer les fibres. Les colorations qui en résultent sont permanentes, puissantes,  
et résistantes aux agents extérieurs, notamment à la lumière, aux intempéries, aux  
lavages, à la transpiration et aux frottements. Généralement appliquées à pH basique,  
il permet d'obtenir une teinture et simultanément un éclaircissement de la fibre qui se  
30 traduit en pratique par la possibilité d'obtenir une coloration finale plus claire que la  
couleur d'origine. En outre, l'éclaircissement de la fibre a pour effet avantageux  
d'engendrer une couleur unie dans le cas des cheveux gris, et dans le cas de cheveux  
naturellement pigmentés, de faire ressortir la couleur, c'est à dire de la rendre plus  
visible.

Il est aussi connu de teindre les fibres kératiniques par une coloration directe. Le procédé classiquement utilisé en coloration directe consiste à appliquer sur les fibres kératiniques des colorants directs qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres, à laisser pauser, puis à rincer les fibres.

5 Il est connu par exemple d'utiliser des colorants directs du type nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, des colorants du type azoïques, xanthéniques, acridiniques aziniques ou des colorants triarylméthane.

Les colorations qui en résultent sont des colorations particulièrement chromatique qui sont cependant temporaires ou semi-permanentes car la nature des

10 interactions qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la surface et/ou du cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration. Ces colorants directs sont en outre généralement sensibles à la lumière du fait de la faible résistance du chromophore vis-à-vis des attaques photochimiques et conduisent dans le temps à un  
15 affadissement de la coloration des cheveux. En outre, leur sensibilité à la lumière est dépendante de leur répartition uniforme ou en agrégats dans la fibre kératinique.

Il est connu d'utiliser des colorants directs en combinaison avec des agents oxydants. Cependant, les colorants directs sont généralement sensibles à l'action des agents oxydants tels que l'eau oxygénée, et les agents réducteurs tels que le bisulfite  
20 de sodium, ce qui les rendent généralement difficilement utilisables dans les compositions de teinture directe éclaircissantes à base d'eau oxygénée et à base d'un agent alcalinisateur ou dans des compositions de teinture d'oxydation en association avec des précurseurs du type bases d'oxydation ou coupleurs.

Par exemple, il a été proposé dans les demandes de brevets FR-1 584 965  
25 et JP-062 711 435 de teindre les cheveux avec des compositions de teinture à base de colorants directs nitrés et/ou de colorants dispersés azoïques et d'eau oxygénée ammoniacale en appliquant sur les cheveux un mélange desdits colorants et dudit oxydant, réalisé juste avant l'emploi. Mais les colorations obtenues se sont révélées insuffisamment tenaces et disparaissent aux shampooings en laissant apparaître  
30 l'éclaircissement de la fibre capillaire. Une telle coloration devient inesthétique en évolutant au cours du temps.

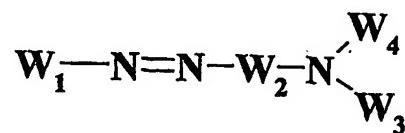
On a également proposé dans les demandes de brevets JP-53.95693 et JP-55 022638 de teindre les cheveux avec des compositions à base de colorants directs cationiques de type oxazine et d'eau oxygénée ammoniacale, en appliquant sur les cheveux, dans une première étape, de l'eau oxygénée ammoniacale, puis dans 5 une seconde étape, une composition à base du colorant direct oxazinique. Cette coloration n'est pas satisfaisante, en raison du fait qu'elle nécessite un procédé rendu trop lent par les temps de pause des deux étapes successives. Si par ailleurs on applique sur les cheveux un mélange extemporané du colorant direct oxazinique avec de l'eau oxygénée ammoniacale, on ne colore pas, ou du moins, on obtient une 10 coloration de la fibre capillaire qui est presque inexistante.

Plus récemment, la demande de brevet FR 2 741 798 a décrit des compositions tinctoriales contenant des colorants directs comportant au moins un atome d'azote quaternisé du type azoïque ou azométhine, lesdites compositions étant à mélanger extemporanément à pH basique à une composition oxydante. Ces 15 compositions permettent d'obtenir des colorations avec des reflets homogènes, tenaces et brillants. Cependant, elles ne permettent pas de teindre les fibres kératiniques avec autant de puissance qu'avec des compositions de coloration d'oxydation.

Il existe donc un réel besoin de rechercher des colorants directs chromatiques qui permettent de teindre les fibres kératiniques aussi puissamment que les colorants d'oxydation, qui soient aussi stables qu'eux à la lumière, soient également résistants aux intempéries, aux lavages et à la transpiration, et en outre, suffisamment stables en présence d'agents oxydants et réducteurs pour pouvoir obtenir simultanément un éclaircissement de la fibre soit par utilisation de compositions 20 directes éclaircissantes les contenant, soit par l'utilisation de compositions de coloration d'oxydation les contenant. Il existe aussi un réel besoin de rechercher des colorants directs qui permettent de teindre les fibres kératiniques pour obtenir une gamme très large de couleurs, en particulier très chromatiques, sans oublier les nuances dites « fondamentale » comme les noirs et les marrons.

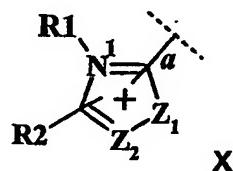
25 30 Ces buts sont atteints avec la présente invention qui a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres

kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins un colorant cationique azoïque de formule (I) suivante :



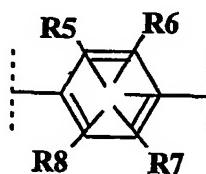
5 dans laquelle

-  $\text{W}_1$  représente un hétérocycle aromatique cationique à 5 chaînons de formule (II) suivante

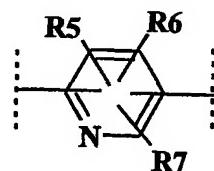


formule (II)

-  $\text{W}_2$  représente un groupe divalent aromatique carboné ou pyridinique de formules (III) ou (IV) suivantes



formule (III)



formule (IV)

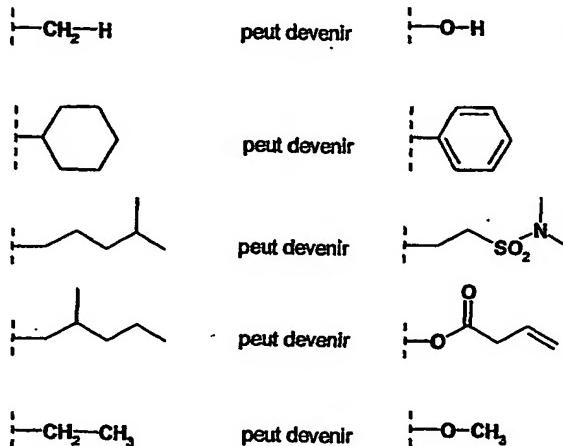
formules dans lesquelles

- $\text{Z}_1$  représente un atome d'oxygène, de soufre ou un radical  $\text{NR}_4$ ,
- $\text{Z}_2$  représente un atome d'azote ou un radical  $\text{CR}_3$ ,
- 15 -  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_4$  représentent, indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_8$ , éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi un hydroxy, un alcoxy en  $\text{C}_1-\text{C}_2$ , un radical (poly)-hydroxyalcoxy en  $\text{C}_2-\text{C}_4$ , un amino, un (di)alkylamino en  $\text{C}_1-\text{C}_2$ , un carboxy, un sulfonique ; un radical phényle éventuellement substitué,

- R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi un hydroxy, un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un amino, un (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; un carboxy ou un sulfonique ; un radical phényle éventuellement substitué ; un radical carboxy ; un radical sulfonylamino ;
- R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et W<sub>4</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ; un atome de chlore ; un atome de brome ; une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 6 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO<sub>2</sub>, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes; R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et W<sub>4</sub> ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et W<sub>4</sub> étant un substituant non aromatique,
- 10 - W<sub>3</sub> représente un radical thiényle, pyrazolyte, pyrrolyle, imidazolyte, furyle, triazolyte, thiadiazolyte, isoxazolyte, isothiazolyte, thiazolyte, oxazolyte, pyridyle, pyrimidinyle, triazinyle, pyridazinyle, pyrazinyle, chacun de ces cycles hétéroaromatiques pouvant être substitué par au moins un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (poly)-
- 15 hydroxyalcoxy, amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (poly)hydroxyalkylamino en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy, sulfonyle, alcoxycarbonyle ou thioether en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino, (di)-alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, carboxy, sulfonyle, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halogène ou thioéther en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, unhalogène tel qu'un atome de chlore, de fluor ou de brome ; un radical amino ; un radical alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical (poly)hydroxyalkylamino en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; un radical carboxyle ; un radical sulfonylamino,
- 20 - X est un anion organique ou minéral.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par le terme "alkyle",  
25 sauf indication contraire un radical alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, pouvant être linéaire ou ramifié. Le terme alcoxy signifie alkyl-O-, le terme alkyle ayant la signification précédente.

Selon l'invention, lorsque qu'il est indiqué qu'un ou plusieurs des atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée définie pour les radicaux  $R_5$  à  $R_8$  et  $W_4$  peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et/ou que ces chaînes hydrocarbonées sont insaturés, cela signifie que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes, dans les limites définies ci dessus



En particulier, on entend par "chaîne hydrocarbonée ramifiée", une chaîne pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 6 chaînons. On entend par chaîne hydrocarbonée insaturée, une chaîne pouvant comporter une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, cette chaîne hydrocarbonée pouvant conduire à des groupements aromatiques sauf pour  $W_4$ .

Les radicaux  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  et  $R_8$  sont de préférence choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, méthoxyméthyle, hydroxyméthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyl, 1-aminoéthyl, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, 2-hydroxy-1-aminoéthyle, méthoxy, éthoxy, 3-hydroxyéthyoxy, 3-aminoéthyoxy, amino, méthylamino, diméthylamino, 2-hydroxyéthylamino, 2-méthoxyéthylamino. Selon un mode de réalisation préféré,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  et  $R_8$  sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, 2-hydroxyéthoxy, amino, méthylamino, diméthylamino, 2-hydroxyéthylamino, plus

préférentiellement un atome d'hydrogène, un radical méthyle, un radical méthoxy, amino.

W<sub>4</sub> est de préférence choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, 2-carboxyéthyle, 1-carboxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-

- 5 dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, 2-hydroxy-1-aminoéthyle. Selon un mode de réalisation préféré, W<sub>4</sub> est choisi parmi méthyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle.

Selon l'invention, R<sub>1</sub> et R<sub>4</sub> représentent de préférence un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi un hydroxy,

- 10 un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un amino, un (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un carboxyle ou un sulfonique, plus préférentiellement un radical méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle, 1-carboxyméthyle, 2-carboxyéthyle, 2-sulfonyléthyle.

Selon l'invention, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentent de préférence un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement substitué par un ou plusieurs

- 15 radicaux choisis parmi un hydroxy, un amino, un (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un carboxyle. De façon plus préférée, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentent un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle, carboxy, 1-hydroxyméthyle.

Dans la formule (II), Z<sub>1</sub> représente de préférence NR<sub>4</sub> et Z<sub>2</sub> est de préférence CR<sub>3</sub>.

- 20 Selon un mode de réalisation particulier, W<sub>3</sub> est choisi parmi choisi les cycles pyrazolyte, pyrrolyle, imidazolyte, pyridile, pyrimidyle, triazinyle, pyridazinyle, pyrazinyle, de préférence W<sub>3</sub> est choisi parmi les cycles pyrazolyte, imidazolyte, pyridyle, pyrimidinyle, thiazolyte, triazolyte. Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, W<sub>3</sub> est un cycle pyrimidinyle.

- 25 Selon un mode de réalisation particulier, W<sub>3</sub> est un cycle substitué par un radical alkyle éventuellement substitué par un hydroxy, alcoxy, amino, mono ou dialkylamino ; un atome de chlore ou de fluor ; un radical amino, un radical alkylamino, un radical alcoxy.

- 30 W<sub>3</sub> est de préférence choisi les radicaux pyrazolyte, imidazolyte, thiazolyte, triazolyte éventuellement substitués par un à deux radicaux amino, méthyle, hydroxy, et pyridyle, pyrimidinyle éventuellement substitués par un à deux radical méthyl, méthoxy, amino, chlore.

L'anion minéral ou organique X peut être choisi parmi un halogénure tel que chlorure, bromure, fluorure, iodure ; un hydroxyde ; un sulfate ; un hydrogénosulfate ; un alkyl( $C_1-C_6$ )sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ; un acétate ; un tartrate ; un oxalate ; un alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonate tel que méthylsulfonate ; un arylsulfonate substitué ou non substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  tel que par exemple un 4-toluylsulfonate.

La concentration en colorant cationique azoïque de formule (I) peut varier entre 0,001 et 5% en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et de préférence entre environ 0,05 et 2%.

La composition de l'invention peut de plus comprendre un agent oxydant. Cet agent oxydant peut être n'importe quel agent oxydant utilisé de façon classique pour la décoloration des fibres kératiniques. L'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée.

La composition selon l'invention peut de plus comprendre une base d'oxydation. Cette base d'oxydation peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation, par exemple les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylenediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl 25 paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl 30 paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ , $\gamma$ -

dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4 aminophenyl pyrrolidine, le 2 thiényl paraphénylène diamine, le 2-β hydroxyéthylamino 5-amino toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 10 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

15 Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino

- 5 pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770

- 10 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-
- 15 diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)]-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)]-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969,

WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-

- 30 diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole,

- le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole,
- 5 le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 La composition selon l'invention peut contenir de plus un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les métaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques et les coupleurs hétérocycliques.
- 15 A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20
- 25

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont en général présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et plus préférentiellement de 0,005 à 6 %. La ou les bases d'oxydation sont présentes en quantité de préférence comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et plus préférentiellement de 0,005 à 6 %.

30

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention pour les bases d'oxydation et les coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir des colorants directs différents de ceux de formule (I), ces colorants pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs cationiques, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthéniques.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

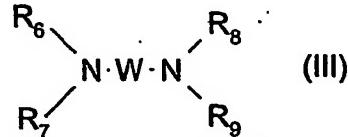
Ces adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (III) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture directe qui comprend l'application d'une composition tinctoriale contenant un colorant de formule (I) telle que définie précédemment sur les fibres kératiniques. Après un temps de pause, les fibres kératiniques sont rincées laissant apparaître des fibres colorées.

- 5 L'application sur les fibres de la composition tinctoriale contenant le colorant cationique azoïque de formule (I) peut être mise en œuvre en présence d'agent oxydant ce qui provoque la décoloration de la fibre. Cet agent oxydant peut être ajouté à la composition contenant le colorant cationique azoïque au moment de l'emploi ou directement sur la fibre kératinique. Selon un mode de réalisation particulier, la  
10 composition contenant le colorant cationique azoïque de formule (I) est exempte de base d'oxydation et de coupleur.

- 15 L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture d'oxydation permanente qui comprend l'application sur les fibres d'une composition tinctoriale qui comprend un colorant de formule (I), au moins une base d'oxydation et optionnellement au moins un coupleur, en présence d'un agent oxydant.

La base d'oxydation, le coupleur et l'agent oxydant sont tels que définis précédemment.

- 20 Dans le cadre de la teinture d'oxydation permanente, il est aussi possible d'utiliser comme agent oxydant des enzymes parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases.

- 25 La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée sur les fibres simultanément ou séquentiellement à la composition tinctoriale.

- 30 Dans le cas de la teinture d'oxydation permanente ou de la teinture directe, la composition tinctoriale est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant; cet agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pause de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes

environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampooing, rincées à nouveau puis séchées.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition tinctoriale de l'invention et un deuxième compartiment renferme la composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

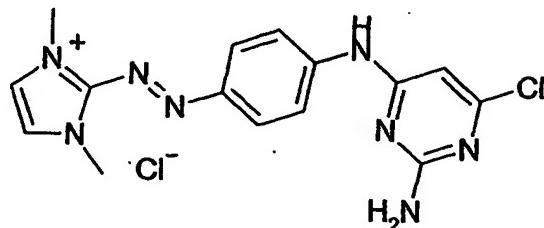
Enfin l'invention a également pour objet les colorants azoïques cationiques de formule (I) telle que définie précédemment. Ces composés peuvent être obtenus à partir des procédés de préparation décrits par exemple dans les documents EP 810824, GB.9619573, RO 106572, J.Chem. Res., Synop. (1998), (10), 648-649, DE 19721619, US 5852179, Synth. Commun 1999, 29(13), 2271-2276

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

## EXEMPLES DE SYNTHESE

préparation d'un composé de formule :

5



Chlorure de 2-[4-(2-amino-6-chloro-pyrimidin-4-ylamino)-phenylazo]-1,3-dimethyl-3H-

10 imidazol-1-i um :

Dans un ballon tout équipé, on charge 0,164g de 2-amino-4,6-dichloropyrimidine (0,001mole) et 3ml de DMF sec, 0,251g (0,001mole) de chlorure de 2-(4-amino-phenylazo)-1,3-dimethyl-3H-imidazol-1-i um et 0,138g (0,001mole de carbonate de

15 potassium. Le mélange est porté 17 heures à 80°C sous agitation. Après refroidissement, on ajoute 4ml d'eau et on filtre le précipité. On obtient 100mg de poudre rouge contenant du chlorure de 2-(4-amino-phenylazo)-1,3-dimethyl-3H-imidazol-1-i um de départ et le produit attendu. Celui-ci, purifié par HPLC préparative présente les caractéristiques suivantes en absorption UV :

20 UV (acétonitrile-eau 50/50)       $\lambda_{\text{max}} = 456 \text{ nm}$   
 $\epsilon_{\text{max}} = 16900$

Analyses :

Masse ESI+ :  $m/z = 343[\text{M}^+]$

25 RMN 1H : (400MHz-CD3OD) ppm :  
 4.14(s-6H-NCH<sub>3</sub>) ; 6.21(s-1H-pyrimidine) ; 7.72(s-2H-imidazole) ; 8.09(s-4H-phenyl)

on obtient ainsi un colorant donnant une teinture jaune-orange

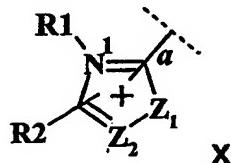
## REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins un colorant azoïque cationique de formule (I) suivante



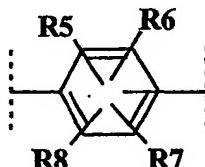
dans laquelle

- $\text{W}_1$  représente un hétérocycle aromatique cationique à 5 chaînons de formule (II) suivante

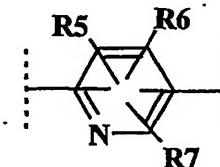


formule (II)

- $\text{W}_2$  représente un groupe divalent aromatique carboné ou pyridinique de formules (III) ou (IV) suivantes



formule (III)



formule (IV)

- 15 formules dans lesquelles

- $\text{Z}_1$  représente un atome d'oxygène, de soufre ou un radical  $\text{NR}_4$ ,
- $\text{Z}_2$  représente un atome d'azote ou un radical  $\text{CR}_3$ ,
- $\text{R}_1$  et  $\text{R}_4$  représentent, indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_8$ , éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi un hydroxy, un

- alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un radical (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un amino, un (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un carboxy, un sulfonique ; un radical phényle éventuellement substitué,
- R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi un hydroxy, un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un amino, un (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un carboxy ou un sulfonique ; un radical phényle éventuellement substitué ; un radical carboxy ; un radical sulfonylamino ;
  - R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et W<sub>4</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ; un atome de chlore ; un atome de brome ; une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 6 chaînons, et pouvant être saturées ou insaturées, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO<sub>2</sub>, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes; R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et W<sub>4</sub> ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et W<sub>4</sub> étant un substituant non aromatique,
  - W<sub>3</sub> représente un cycle hétéroaromatique choisi parmi les cycles thiényle, pyrazolyde, pyrrolyde, imidazolyde, furyle, triazolyde, thiadiazolyde, isoaxazolyde, isothiazolyde, thiazolyde, oxazolyde, pyridyle, pyrimidinyle, triazinyle, pyridazinyle, pyrazinyle, chacun de ces cycles hétéroaromatiques pouvant être substitué par au moins un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy, amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (poly)hydroxyalkylamino en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy, sulfonyle, alcoxycarbonyle ou thioether en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino, (di)-alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, carboxy, sulfonyle, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halogène ou thioéther en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, unhalogène tel qu'un atome de chlore, de fluor ou de brome ; un radical amino ; un radical alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical (poly)hydroxyalkylamino en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; un radical carboxyle ; un radical sulfonylamino,
- 30 - X est un anion organique ou minéral.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, isopropyle,

méthoxyméthyle, hydroxyméthyle, , 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyl, 1-aminoéthyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, 2-hydroxy-1-aminoéthyle, méthoxy, éthoxy, 3-hydroxyéthyoxy, 3-aminoéthyloxy.

5. 3. Composition selon la revendication 2 dans laquelle R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> sont choisis parmi un atome d'hydrogène ; un radical méthyle ; hydroxyméthyle ; 2-hydroxyéthyle ; 1,2-dihydroxyéthyle ; méthoxy ; 2-hydroxyéthoxy, de préférence un atome d'hydrogène, un radical méthyle, un radical méthoxy.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans
- 10 10. laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>4</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi un hydroxy, un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un amino, un (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un carboxyle, un sulfonique, de préférence un radical méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle, 1-carboxyméthyle, 2-carboxyéthyle, 2-sulfonyléthyle.
- 15 15. 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi un hydroxy, un amino, un (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un carboxyle, de préférence un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle, carboxy, 1-carboxyméthyle.
- 20 20. 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle W<sub>4</sub> est choisi parmi choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, 2-carboxyéthyle, 1-carboxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, 2-hydroxy-1-aminoéthyle, de préférence parmi méthyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle.
- 25 25. 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle W<sub>3</sub> est choisi parmi choisi les cycles pyrazolyde, pyrrolyde, imidazolyde, pyridile, pyrimidyle, triazinyle, pyridazinyle, pyrazinyle.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans laquelle Z1 représente NR4.
- 30 30. 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle Z2 est CR3.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans laquelle W3 est choisi parmi les cycles pyrazolyde, imidazolyde, pyridyle; pyrimidinyle, thiazolyde, triazolyde.

11. Composition selon la revendication 10 dans laquelle W3 est un cycle pyrimidinyle.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans laquelle W3 est un cycle substitué par un radical alkyle éventuellement substitué par un hydroxy, alcoxy, amino, mono ou dialkylamino ; un atome de chlore ou de fluor ; un radical amino, un radical alkylamino, un radical alcoxy.
- 5 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comprenant de plus une base d'oxydation.
- 10 14. Composition selon la revendication 8 dans laquelle la base d'oxydation est choisie parmi les paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9 dans laquelle la ou les bases d'oxydation sont présentes en quantité comprise entre 0,001 et 10 %, de préférence entre 0,005 et 6 %.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comprenant au moins un coupleur.
- 20 17. Composition selon la revendication 11 dans laquelle le coupleur est choisi parmi métaphénylénediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques et les coupleurs hétérocycliques et leur sel d'addition avec un acide.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 comprenant de plus un agent oxydant, de préférence le peroxyde d'hydrogène.
- 25 19. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 7.
20. Procédé selon la revendication 14 dans lequel la composition tinctoriale contient un agent oxydant.
- 30 21. Procédé selon la revendication 15 dans lequel l'agent oxydant est mélangé au moment de l'emploi à la composition tinctoriale.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15 dans lequel l'agent oxydant est appliqué sur les fibres sous forme de composition oxydante simultanément ou séquentiellement à la composition tinctoriale.

23. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant de plus au moins une base d'oxydation et optionnellement au moins un coupleur, en présence d'un agent oxydant.
- 5           24. Procédé selon la revendication 18 dans lequel l'agent oxydant est mélangé au moment de l'emploi à la composition tinctoriale.
- 10          25. Procédé selon la revendication 18 dans lequel l'agent oxydant est appliqué sur les fibres sous forme de composition oxydante simultanément ou séquentiellement à la composition tinctoriale.
- 15          26. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dans lequel un premier compartiment contient une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12 et un deuxième compartiment contient une composition oxydante.
- 15          27. Composés cationiques azoïques de formule (I) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern'l Application No  
PCT/FR 02/01135

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61K7/13 C09B44/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 852 135 A (L'OREAL) 8 July 1998 (1998-07-08) * revendications *	1,13-26
A	EP 0 850 636 A (L'OREAL) 1 July 1998 (1998-07-01) * revendications *	1,13-26
A	FR 2 378 069 A (BAYER AG) 18 August 1978 (1978-08-18) * exemples 32-69 *	27

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

26 June 2002

Date of mailing of the International search report

03/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Amsterdam, L

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

Intern'l Application No	PCT/FR 02/01135
----------------------------	-----------------

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 852135	A	08-07-1998	FR	2757387 A1	26-06-1998
			AT	179325 T	15-05-1999
			AU	694083 A1	09-07-1998
			BR	9706312 A	04-05-1999
			CA	2223722 A1	23-06-1998
			CZ	9704078 A3	15-07-1998
			DE	69700200 D1	02-06-1999
			DE	69700200 T2	19-08-1999
			EP	0852135 A1	08-07-1998
			ES	2134056 T3	16-09-1999
			GR	3030246 T3	31-08-1999
			HU	9702529 A1	28-01-1999
			JP	2954122 B2	27-09-1999
			JP	10194942 A	28-07-1998
			KR	260452 B1	01-07-2000
			PL	323985 A1	06-07-1998
			RU	2177305 C2	27-12-2001
			US	5879412 A	09-03-1999
			ZA	9711308 A	01-07-1998
EP 850636	A	01-07-1998	FR	2757385 A1	26-06-1998
			AT	179592 T	15-05-1999
			AU	694398 B2	16-07-1998
			AU	4762997 A	25-06-1998
			BR	9706295 A	04-05-1999
			CA	2223726 A1	23-06-1998
			CZ	9704077 A3	15-07-1998
			DE	69700210 D1	10-06-1999
			DE	69700210 T2	09-09-1999
			EP	0850636 A1	01-07-1998
			ES	2134055 T3	16-09-1999
			GR	3030473 T3	29-10-1999
			HU	9702512 A1	28-01-1999
			JP	2968243 B2	25-10-1999
			JP	10182378 A	07-07-1998
			KR	260453 B1	01-07-2000
			PL	323987 A1	06-07-1998
			RU	2160086 C2	10-12-2000
			US	5919273 A	06-07-1999
			ZA	9711240 A	23-06-1998
FR 2378069	A	18-08-1978	DE	2702627 A1	27-07-1978
			FR	2378069 A1	18-08-1978
			GB	1558307 A	19-12-1979
			JP	53094337 A	18-08-1978

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 02/01135

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 A61K7/13 C09B44/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 A61K C09B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 852 135 A (L'OREAL) 8 juillet 1998 (1998-07-08) * revendications *	1,13-26
A	EP 0 850 636 A (L'OREAL) 1 juillet 1998 (1998-07-01) * revendications *	1,13-26
A	FR 2 378 069 A (BAYER AG) 18 août 1978 (1978-08-18) * exemples 32-69 *	27

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  26 juin 2002	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  03/07/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Van Amsterdam, L

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 02/01135

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 852135	A 08-07-1998	FR 2757387 A1 AT 179325 T AU 694083 A1 BR 9706312 A CA 2223722 A1 CZ 9704078 A3 DE 69700200 D1 DE 69700200 T2 EP 0852135 A1 ES 2134056 T3 GR 3030246 T3 HU 9702529 A1 JP 2954122 B2 JP 10194942 A KR 260452 B1 PL 323985 A1 RU 2177305 C2 US 5879412 A ZA 9711308 A	26-06-1998 15-05-1999 09-07-1998 04-05-1999 23-06-1998 15-07-1998 02-06-1999 19-08-1999 08-07-1998 16-09-1999 31-08-1999 28-01-1999 27-09-1999 28-07-1998 01-07-2000 06-07-1998 27-12-2001 09-03-1999 01-07-1998
EP 850636	A 01-07-1998	FR 2757385 A1 AT 179592 T AU 694398 B2 AU 4762997 A BR 9706295 A CA 2223726 A1 CZ 9704077 A3 DE 69700210 D1 DE 69700210 T2 EP 0850636 A1 ES 2134055 T3 GR 3030473 T3 HU 9702512 A1 JP 2968243 B2 JP 10182378 A KR 260453 B1 PL 323987 A1 RU 2160086 C2 US 5919273 A ZA 9711240 A	26-06-1998 15-05-1999 16-07-1998 25-06-1998 04-05-1999 23-06-1998 15-07-1998 10-06-1999 09-09-1999 01-07-1998 16-09-1999 29-10-1999 28-01-1999 25-10-1999 07-07-1998 01-07-2000 06-07-1998 10-12-2000 06-07-1999 23-06-1998
FR 2378069	A 18-08-1978	DE 2702627 A1 FR 2378069 A1 GB 1558307 A JP 53094337 A	27-07-1978 18-08-1978 19-12-1979 18-08-1978